

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-041205

(43)Date of publication of application : 23.02.1987

(51)Int.Cl.

C08F 8/48

(21)Application number : 60-180417

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1985

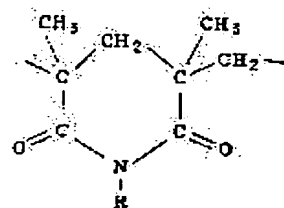
(72)Inventor : SASAKI ISAO
ANZAI HISAO
NISHIDA KOJI
MAKINO HIDEAKI
MORIMOTO MASARU

(54) PRODUCTION OF METHACRYLIMIDE-CONTAINING POLYMER EXCELLENT IN TRANSPARENCY AND HEAT RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled polymer excellent in optical and mechanical properties as well as in weathering resistance and moldability, by reacting a methacrylic resin with an imidating substance by heating in the presence of a specified solvent by passing them through at least two reaction zones.

CONSTITUTION: A methacrylic resin (e.g., polymethyl methacrylate) is reacted with a compound of formula I (wherein R is H, a 1W20C aliphatic, aromatic or alicyclic hydrocarbon), e.g., ammonia or methylamine, in a solvent having an atmospheric b.p. of 50W135° C and a solubility parameter d of 10.0W19.5(cal/cm²)^{1/2} (e.g., methanol) by heating them to 100W350° C by passing through at least two reaction zones. In the first reaction zone, a condensation reaction between the polymer side chains of the methacrylic resin is effected, and in the subsequent reaction zones, the reaction product is further heated to effect a condensation reaction between the polymer side chains themselves. The obtained reaction product is devolatilized to produce the titled polymer comprising 2W100wt% structural units of formula II and 98W0wt% ethylenic monomer structural units.

R = NH₂

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-41205

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月23日

C 08 F 8/48

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド含有重合体の製法

⑮ 特 願 昭60-180417

⑯ 出 願 昭60(1985)8月19日

| | | | | |
|---------|------------|-----|------------------|-------------|
| ⑰ 発 明 者 | 笹 木 | 勲 | 大竹市御幸町20番1号 | 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 安 西 | 久 雄 | 大竹市御幸町20番1号 | 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 西 田 | 耕 二 | 大竹市御幸町20番1号 | 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 牧 野 | 英 顕 | 大竹市御幸町20番1号 | 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 森 本 | 勝 | 大竹市御幸町20番1号 | 三菱レイヨン株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 三菱レイヨン株式会社 | | 東京都中央区京橋2丁目3番19号 | |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 青 木 朗 | | 外4名 | |

明 細 書

1. 発明の名称

透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミ
ド含有重合体の製法

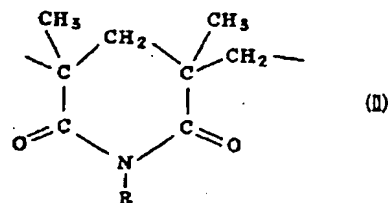
2. 特許請求の範囲

1. メタクリル樹脂と一般式



(式中、Rは水素原子、または炭素数1～20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表わす)で示される化合物の1種以上とを、常圧下の沸点が50～135℃で、かつ溶解性パラメータ δ 値が10.0～19.5 (cal/cm³)^{1/2}である溶媒の存在下に、少なくとも2つの反応域を通して100℃以上350℃以下の温度において反応させ、次いでその得られた反応生成物から揮発性物質を分離除去することを特徴とする、一般式

以下余白



(式中、Rは前述のとおりである。)で示される構造単位2～100重量%及びエチレン性単量体構造単位0～98重量%からなる透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド含有重合体の製法。

2. メタクリルイミド含有重合体の透光性能が波長646 nmにおいて5.000 dB/cm以下となるように揮発性物質を分離除去する特許請求の範囲第1項記載のメタクリルイミド含有重合体の製造方法。

3. メタクリル樹脂と一般式(I)で示される化合物との反応を、反応系における水分含有量が1重量%以下の状態で行なり特許請求の範囲第1項記載のメタクリルイミド含有重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド含有重合体の製法に関する。

〔従来の技術〕

メタクリル酸メチル重合体は透明性のみならず機械的性、耐候性に優れるために高性能プラスチック光学材料及び装飾素材として用いられ、近年では短距離光通信、光センサー等の分野で用途開発が進められている。

しかしながら、メタクリル酸メチル重合体は、熱変形温度が100℃前後と耐熱性が十分でないため、その用途が制約されている分野もかなりあり、耐熱性の向上に対する要求が強い。

メタクリル酸メチル重合体の耐熱性を向上させる方法として、メタクリル酸メチル重合体をイミド化させる方法があり、例えば、メタクリル酸メチル重合体を第1級アミンと熱分解縮合反応させる方法(米国特許第2,416,209号)、メタクリル

ル酸メチル重合体を水酸化アンモニウム、リン酸アンモニウム及びアルキルアミンと反応させる方法(英国特許第926,629号)及びアクリル酸系重合体とアンモニアまたは第1級アミンとを反応させる方法(米国特許第4,246,374号)が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の提案された方法によって得られるイミド化重合体はなお改良すべき点を含んでおり、従って、優れた光学的性質、機械的性質、耐候性及び成形加工性等の特性を有し、かつ高度な透明性および耐熱性を有するメタクリルイミド含有重合体の出現が望まれるところである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係るメタクリルイミド含有重合体の製造方法は、メタクリル樹脂と一般式



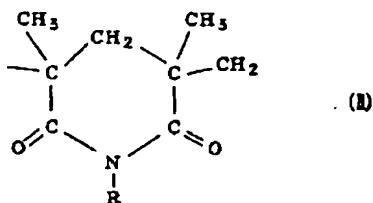
本発明の方法においては、特定の溶媒の存在下に一般式



で示される化合物(以下、「イミド化物質」という)とメタクリル樹脂を反応せしめる。ここで、Rは水素原子、または炭素数1~20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表わす。イミド化物質の具体例としてはアンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の脂肪族第1アミン類；アニリン、トルイジン、トリクロロアニリン等の芳香族アミン類；およびシクロヘキシルアミン、ホルニルアミン等の脂環族アミン類があげられる。また、尿素、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジプロピル尿素の如き加熱またはその他の手段によって容易に第1アミンを発生する化合物類を用いることもできる。

これらのイミド化物質の使用量は、イミド化すべき程度によって変わるので一概には限定できないが、一般にメタクリル樹脂100重量部に対して

(式中、Rは水素原子または炭素数1~20の脂肪族、芳香族もしくは脂環族炭化水素基を表わす)で示される化合物の1種以上とを、常圧下の沸点が50~135℃で、かつ溶解性パラメーターδ値が1.0.0~19.5(cal/cm^3)^{1/2}である溶媒の存在下に、少くとも2つの反応域を通して100℃以上350℃以下の温度において反応させ、次いでその得られた反応生成物から揮発性物質を分離除去し、一般式



(式中、Rは前述のとおりである。)で示される構造単位2~100重量%及びエチレン性単量体構造単位0~98重量%からなる透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド含有重合体を得ることを特徴とする。

1～250重量部である。1重量部未満では明白な耐熱性の向上が期待できない。また、250重量部を超える場合には経済性の点から好ましくない。

本発明において使用するイミド化剤のうち特に好ましいものとしては、耐熱性及び透明性の点からメチルアミン及びアンモニアがよい。

本発明において用いられる「メタクリル樹脂」とは、固有粘度が0.01～3.0であるメタクリル酸エステル単独重合体またはメタクリル酸エステルと他のメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、ステレン、2-メチルステレン等の置換ステレン等との共重合体をいう。

単独重合体および共重合体を構成するメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ノ-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メ

セグメント部に変化を与えないものでなければならない。その溶媒は、常圧下の沸点が50～135℃であり、かつ溶解性パラメーター δ 値が10.0～19.5 (cal/cm³)^{1/2}でなければならない。そのような溶媒の具体例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールがあげられるが、これらの中でメタノールが特に好ましい。

なお、本発明においていう溶解性パラメーター δ 値はポリマー・ハンドブック、2版、ジェー・ブランドルプ、イー・エイチ・インマーグット、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク(Polymer Handbook, Second Ed, J. Brandrup, E.H. Immergut, John Wiley & Sons, New York)(1975)において記載されている値をいう。

本発明の方法において用いる溶媒の常圧下の沸点が135℃を超える場合には、イミド化反応により得られた反応生成物から溶媒を主成分とする揮発性物質を十分に分離除去することが困難となる。同沸点が50℃未満の場合は反応系の内部圧

メタクリル酸2-エチルシクロヘキシル、メタクリル酸ベンジルなど、アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ノ-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジルなどを用いることができる。これらの単量体は、単独でもよくまた2種以上併用することもできる。

これらのメタクリル樹脂のうち本発明の方法においては、メタクリル酸メチル単独重合体またはメタクリル酸メチル25重量%以上と75重量%以下の上記の他の単量体との共重合体が好ましい。特に、メタクリル酸メチルの単独重合体は透明性の点から最も好ましい。

本発明の方法において用いる溶媒はメタクリル樹脂の高分子側鎖縮合反応であるイミド化反応の進行を阻害せずに、また部分イミド化反応の場合、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸エステル

力の増加により、イミド化反応温度を高くすることができないために十分なイミド化反応を行うことができず、かつ反応生成物から揮発性物質を分離除去する際、突発的に揮発するために脱揮操作における制御が困難となる。

また、本発明の方法において用いる溶媒の溶解性パラメーター δ 値が10.0 (cal/cm³)^{1/2}未満の場合には、イミド化物質が溶解しがたく、メタクリル樹脂の所定のイミド化反応が進行しにくい。また、 δ 値が19.5を超えるとイミド化反応時に原料メタクリル樹脂が溶解しにくく、均一なイミド化反応を行うことが困難である。

本発明の方法において使用する溶媒の量は、生薬性の面からは少量であることが好ましいが、あまり少量すぎると前記の溶媒の効果が低下するのでメタクリル樹脂100重量部に対して10～1,000重量部の範囲がよい。

本発明の方法に用いる前記の溶媒はメタクリル樹脂の重合体間にイミド化物質を容易に拡散させてイミド反応を均一かつ迅速に行なわせるととも

に、反応系の温度制御を効率的に行なうことができる。その結果、所望の光学材料としての透明性かつ耐熱性に優れたメタクリルイミド含有重合体を得ることが可能となる。

メタクリル樹脂とイミド化物質の反応は、溶媒の存在下に少なくとも2つの反応域を通して行う。本発明方法においては、少なくとも2つの反応域が必要であり、その1つはメタクリル樹脂とイミド化物質とを反応させてメタクリル樹脂の高分子側鎖間に縮合反応を起させる反応域であり、それに続く他の1つは前の反応域で生成したイミド化メタクリル樹脂を含む反応生成物をさらに加熱して上記の高分子側鎖間縮合反応をさらに促進させる熟成反応域である。本発明方法においては、上記の反応域と熟成反応域との2つの工程でメタクリル樹脂のイミド化反応をさらに促進せしめうるものでありさらに必要に応じて、複数個の反応域及び／又は熟成反応域を組み合わせても行うことができる。このように反応域の後に熟成反応域を設けることによって、その理由は明らかではない

無水の条件下で行う。

また、反応系の雰囲気としては得られるイミド化重合体の帯色性の点から、窒素、ヘリウムまたはアルゴンガス等を存在させた不活性ガス雰囲気下で反応させるのがよい。

以下余白

が、生成するメタクリルイミド含有重合体の透光性能が格段に向上する。

反応域中でのメタクリル樹脂とイミド化物質の反応は、溶媒の存在下において100℃～350℃、好ましくは150℃～300℃で行う。反応温度が100℃未満ではイミド化反応が遅く、350℃を超えると原料メタクリル樹脂の分解反応が併発しやすい。

反応域中での反応時間は、特に限定されない生産性の面から短い方がよく、20分～5時間の範囲である。

イミド化反応において、反応系に水分が存在するとメタクリル樹脂のエステル部がイミド化縮合反応過程で副反応として水による加水分解が起り、その結果、得られるメタクリルイミド含有重合体中にメタクリル酸が生成して本発明の目的とする所望のイミド化量を有するメタクリルイミド含有重合体を得難くなる。したがって、この反応においては、反応系に実質的に水分を含有しない条件下、すなわち水分量が1重量%以下、好ましくは

次に反応域より取り出されたイミド化反応生成物は、熟成反応域に供給する。この熟成反応域においての反応は、前工程の反応域の反応と同様、反応温度は100℃以上350℃以下、好ましくは150℃以上300℃以下である。熟成反応域での熟成時間は少なくとも5分間は必要であり、連続的に行う場合には、その平均滞在時間も5分以上必要である。

本発明の方法におけるメタクリル樹脂のイミド化量は、格別限定されないが耐熱性の点から2～100重量%であり、好ましくは30～100重量%、さらに好ましくは50～100重量%の範囲である。

本発明を実施するに用いる反応装置は、本発明の目的を阻害しないものであれば特に限定されることはなく、プラグフロータイプ反応装置、スクリーン押出タイプ反応装置、塔状反応装置、管型反応装置、ダクト状反応装置、槽型反応装置等が用いられる。イミド化を均一に行ないかつ均一なメタクリルイミド含有重合体を得るためには、供給

口および取り出し口を設けてなる攪拌装置を備えた槽型反応装置で反応器内全体に混合機能をもつものが好ましい。

最後に、メタクリル樹脂とイミド化合物との反応で生じた高分子間縮合反応生成物を含有する反応生成物から揮発性物質の大部分を分離除去する。最終重合体中の残存揮発性物質の含有量が2重量%以下、好ましくは1重量%以下となるようにして、得られるイミド含有重合体の透光性能が波長646nmにおいて、5,000dB/km以下、好ましくは3,000dB/km以下、さらに好ましくは1,000dB/km以下となるように分離除去する。

揮発性物質の除去は、一般のベント押出機、デボライザー等を使用して行なうか、あるいは他の方法、例えば、反応生成物を溶媒で希釈し、多量の非可溶性媒中で沈殿、濾過させて乾燥する方法等を用いて行なうことができる。

本発明の方法においては、必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を添加することができる。

孔23および24を通じて流通する。反応槽20中の反応生成物は排出ライン25、ポンプ26、ライン27を経て熟成槽28に送られる。熟成槽28はスパイラルリボン型攪拌機29およびジャケット30を備え、ジャケット中には熱媒体が開孔31および32を通じて流通させる。熟成反応生成物は、排出ライン33、ポンプ34、ライン35を経て揮発物分離機36に送られ、ここで揮発物が除去され、37から排出される。揮発物分離機36はスクリー38、ベント39、加熱のための手段40を備えている。

〔発明の効果〕

以上に説明した本発明の方法によれば、イミド化反応を容易に制御でき、かつ品質のすぐれたメタクリルイミド含有重合体を工業的に有利に製造でき、かつ得られた重合体は透明性と耐熱性にすぐれる。特に得られた重合体の透光性能は波長646nmにおいて5,000dB/km以下とすぐれている。

本発明の方法は、連続もしくは回分式のいずれでも実施できる。

次に、本発明の実施において使用する代表的な装置を第1図を参照しながら説明する。

溶媒は溶媒貯槽1から濾過器41を通り、溶媒供給槽4に送られる。必要に応じて添加される添加剤は貯槽5からライン6を経て溶媒供給槽4に供給されて溶解され、ライン2を通り、ポンプ3によってライン7を通り樹脂溶解槽10に送られる。一方、樹脂はペレット貯槽8からライン9より樹脂溶解槽10に供給される。樹脂溶解槽10は攪拌機11およびジャケット12を備え、ジャケット12中には熱媒体が開孔13および14を通じて流通する。樹脂溶解槽10中の溶解樹脂は排出ライン15、ポンプ16、ライン17を経て、反応槽20に送られ、イミド化合物貯槽18からライン19を通り濾過器42を経て供給されたイミド化合物と反応槽20中で反応する。反応槽20はスパイラルリボン型攪拌機21およびジャケット22を備え、ジャケット22中には熱媒体が開

したがって、上述の特性が要求される分野、例えば、光学繊維、光ディスク、CRT用フィルター、テレビ用フィルター、蛍光管フィルター、液晶フィルター、メーター類、またはデジタル表示板等のディスプレイ関係、照明光学関係、自動車等のヘッドライトカバー、レンズ、電気部品、他の樹脂とのブレンドによる成形材料等の広範囲に使用でき、その工業的意義及び価値は極めて高い。

〔実施例〕

以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。実施例において使用される部および号はすべて重量部および重量多である。なお、実施例において使用した第1図の装置系は次の仕様を有するものである。

樹脂溶解槽 500g

反応槽 40g

揮発物分離装置

一軸スクリーパーベント押出機

スクリーパー：30mmφ×720mm長

ベント部長：60mm

これら実施例において重合体の特性測定は次の方法によった。

- (1) 赤外線吸収スペクトルは赤外線分光光度計（株式会社日立製作所製 285型）を用いKBrディスク法によって測定した。
- (2) 重合体の固有粘度は、アロービショップ（Deereax-Bischoff）粘度計によって試料ポリ

径3.8mmφのピストン46、内径3mmφのノズル47より構成されたピストン型押出機を使用し、その押出機のパレル温度を加熱ヒーター4で加熱して、220～250℃±1℃に調節した。

次いで、パレル45内に、十分乾燥した重合体試料49を入れて熔融し、定速モーター56によりピストン46を移動させて、ノズル47から熔融重合体をストランド状で押出し、下部ニップローラ50で引き取り、直径1mmφのストランドに賦形した。

この賦形された1mmφのストランドを引取る過程で、低屈折率重合体（2,2,2トリフルオロエチルメタクリレート重合体、重量平均分子量 8×10^4 、屈折率 $n_D^{25} 1.410$ ）を酢酸エチルに溶解させた溶液（重合体濃度35重量多）を収容したディッピングポット51中を通して、賦形ストランドの表面に15μm厚さ（乾燥厚さ）の塗膜を形成させた。

この塗膜を有する賦形ストランドを、熱交換

マール濃度0.5重量多のジメチルホルムアミド溶液の流動時間（ t_s ）とジメチルホルムアミドの流動時間（ t_0 ）とを温度 25 ± 0.1 ℃で測定し、 t_s/t_0 値からポリマーの相対粘度 η_{rel} を求め、しかる後、次式より算出した値である。

$$\text{固有粘度} = (Ln \eta_{rel})/c$$

（式中、 c は溶媒100mlあたりのポリマーのグラム数を表わす。）

- (3) 熱変形温度はASTMD 648に基いて測定した。
- (4) 重合体のメルトインデックスは、ASTMD 1238（230℃、荷重3.8kgでの10分間の g 数）を用いて求めた。
- (5) 重合体のイミド化量例の測定は、元素分析値（測定機CHNコーダー（MT-3）柳本製作所製）での窒素含量及びプロトンNMR JNM-FX-100（JEOL）スペクトロメーター100MHzにより測定した。
- (6) 得られた重合体の透光性能は、以下の方法により測定用試料を作成して測定した。

第2図に示す内径4.0mmφのパレル45、外

径5.2で150℃に加熱した空気53を循環させた（ $1 \text{ m}^3/\text{min}$ ）乾燥器54中を通して、酢酸エチル溶剤を除去して直径1mmφの光伝送体を捲取り機55で巻取った。この得られた光伝送体を透光性能を測定するための試料とした。

次いで、この試料を用いて第3図に示す装置で、透光性能（光伝送性能）を評価した。

第3図は試料の透光性能を測定する装置の概略図であり、安定化電源61によって安定されたヘロゲンランプ62から出た光を、レンズ63によって平行光線にした後、干渉フィルター64によって単色化し、上記ストランド状光伝送体試料60と等しい開口数をもつレンズ65の焦点に集める。

この焦点に、光伝送体試料60の入射端面66が位置するように調節して該伝送体試料60に光を入射させる。

入射端面66から入射した光は減衰して出射面67から出射させる。

この出射光は十分に広い面積をもつフォトダ

イオード68により電流に変換され、電流-電圧変換型の増幅器69によって増幅して電圧計70により電圧値として読み取る。

光伝送性能の測定は、次の手順により行なう。まず、光伝送体60を L_0 の長さになるように両端面をストランド軸に直角に切断し、平滑な面に仕上げ前記の装置(第3図)に入射端面66及び出射端面67が測定中に動かないように装着する。暗室にして電圧計の指示値を読み取る。この電圧値を I_1 とする。次に、室内炉を点炉し、出射端面67を装置からはずし、この端面から長さ L の点71で光伝送体60を切りとる。そして装置に装着されている方の光伝送体の端面を最初と同じようにストランド軸に直角な面に仕上げ、これを新しい出射端面として装置に装着する。これらの作業中、入射光量を一定に保つため入射端面66は、動かないように注意する。再び暗室にして電圧計の指示値を読み取り、これを I_2 とする。光伝送損失 α は次式により計算する。

$$\alpha = \frac{10}{L} \log \left(\frac{I_1}{I_2} \right) \quad (\text{dB/km})$$

ここで、 L ：光伝送体の長さ(km)

I_1, I_2 ：光量(電圧計読取値)

なお、本発明での測定条件は次の通りである。

干渉フィルター(主波長)646nm

L_0 (光伝送体の全長) 2m (または5m)

L (光伝送体の切断長) 1.5m (または4.5m)

D (ホピンの直径) 190mm

ここで、ホピンは装置をコンパクトにするために使用し、入射端面66と出射端面67間の距離が30mm程度になるようにし、残余の光伝送体をホピン(図示せず)に巻いておく。

干渉フィルターは400nmから1200nmまでの主波長を変えることが可能である。

光伝送体の開口数の測定は第4図に示す測定装置を用いて行なった。図中、81はヘロゲンランプを内蔵した平行光線源である。該光源の出力光を中心波長650nm、半値幅3nmの干渉フィルター82に通して単色化した後、開口

ようになる。

最大電流を I_{\max} とすると I_{\max} が $\frac{1}{2}$ に減少する角度幅 $2\theta_w$ と次式から開口数(N_A)を求めることができる。

$$N_A = \sin \theta_w$$

- (7) 残存揮発分は、200℃、3mmHgの減圧加熱型乾燥機内で重合体の加熱減量値を測定したのち、次式により算出した。

$$\frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 (\%)$$

w_0 は初期の重合体の重量である。

w は乾燥処理後の重量である。

以下余白

数が光伝送体のそれよりも大きいレンズ83により平行光線を集束して光伝送体84の一方の端面85に入射させる。端面85は光伝送体のストランド軸と直角に切断して平滑に仕上げ、固定具86により、ストランド軸と光軸87が一致するように固定する。入射光は全長 L の光伝送体を通過した後、もう一方の端面88より出射する。ストランド軸と直角な平滑面に仕上げられた端面88を固定軸89の中心軸に一致させかつストランド軸と前記中心軸が直交するように固定具90により固定軸89に固定する。91は回転腕で固定軸89の中心軸まわりを回転し、回転角度 θ を読み取ることができる。92は光を検出する光電子増倍管であり、ケース93の内に取り付けられ、孔94を通過した光量を電流として測定する。該孔94は直径が1.5mmで中心軸から125mmの位置にある。

第3図のような構成の装置により出射光の分布は、回転腕の回転角度 θ と光電子増倍管の電流との関係で測定され、一例を示すと第5図の

実施例1

十分に乾燥したメタクリル酸メチル-アクリル酸メチル共重合体(重量比=99/1、固有粘度0.51)100部と、脱水乾燥後0.1 μ mフルオロポア(住友電気工業製)で濾過したメタノール100部となるから原料を溶解槽に入れ、十分攪拌した後200℃で攪拌して重合体を溶解した。次いで、この溶液を5kg/時間の供給速度で反応槽に連続的に送り、攪拌回転数90rpm、温度230℃に調節した。その後、乾燥したメチルアミンを0.1 μ mのフルオロポアで濾過して20モル/時間の速度で反応槽内に連続的に供給し、内圧を65kg/cm²・Gにした。反応槽内の温度は230℃に維持し、反応槽内の平均滞在時間を2時間とした。反応槽から取出された反応生成物はポンプにより熟成槽に送られ、平均滞在時間1.0時間、槽内温度230℃、攪拌回転数30rpmで十分な攪拌下に熟成させた。反応物をベント押出機に連続的に供給して、溶媒を主成分とする揮発性物質を分離除去した。ベント押出機の温度はベ

ント部230℃、押出部230℃、ベント部真空度9mmHg・Absにした。

ダイスから押出したストランドを水冷した後切断して良好な透明性を有するペレット状の重合体を得た。一方、ベント部より排出した溶媒を主成分とする揮発性物質は冷却して回収した。

得られた重合体の赤外吸収スペクトルを測定したところ波数1720cm⁻¹、1663cm⁻¹および750cm⁻¹にメタクリルイミド含有重合体特有の吸収がみられた。また、核磁気共鳴スペクトルではこの構造を示すシグナルが示された。元素分析の結果、窒素含有量は8.3%であり、ほぼ完全にN-メチル化されたメタクリルイミド重合体であることが確認された。この重合体の物性を評価したところ、次のような特性を示した。

メルトインデックス 1.45g/10分

熱変形温度 182℃

残存揮発分量は0.2%であった。

上記重合体ペレットを透光性能測定用試料として第2図に示す装置および方法で光伝送体を作成

した(シリンダー温度250℃)。得られた光伝送体の透光性能を第3図および第4図に示す装置を用いて測定したところ545dB/kmであった。また、この光伝送体の開口数は0.57であった。この開口数値はN-メチルメタクリルイミド重合体の屈折率を1.530、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体の屈折率を1.410として計算される理論値($N_A = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = 0.59$)に近い値であった。

実施例2~35

第1表に示すメタクリル樹脂、溶媒、イミド化剤および反応条件を採用した他は実施例1と同じ方法により種々のメタクリルイミド含有重合体を得た。反応槽内圧は20~80kg/cm²・Gにした。得られた重合体の特性を第1表に示す。

以下余白

第 1 表

| 実施例 | メタクリル樹脂 | 溶媒 | 樹脂溶液 | | イミド化合物 | | メルトイン デックス (g/10分) | 熱変形 温度 (℃) | イミド 化率 (%) | 透光性能 (dB/km) | 揮発分量 (%) |
|-----|---------------------|-------|-----------|-----------------|------------|-----------------|--------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | | 濃度 (%) | 供給速度 (kg/Hr) | 種類 | 供給速度 (モル/Hr) | | | | | |
| 2 | MMA 重合体 | メタノール | 30 | 2.7 | メチル アミン | 20 | 1.10 | 180 | 99 | 450 | 0.2 |
| 3 | t.BMA 重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 0.65 | 183 | 100 | 630 | 0.1 |
| 4 | MMA-MAA 共重合体 | ・ | 20 | ・ | ・ | ・ | 1.45 | 177 | 99 | 570 | 0.3 |
| 5 | MMA-MA 共重合体 | ・ | 20 | ・ | ・ | ・ | 1.9 | 180 | 99 | 510 | 0.2 |
| 6 | MMA-AA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 1.4 | 177 | 98 | 510 | 0.2 |
| 7 | MMA-BA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 2.3 | 160 | 75 | 450 | 0.3 |
| 8 | MMA-EMA-MAA 共重合体 | ・ | 20 | ・ | ・ | ・ | 2.5 | 162 | 78 | 430 | 0.5 |
| 9 | MMA-t.BA-t.BMA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 2.3 | 165 | 79 | 520 | 0.6 |
| 10 | MMA-t.BA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 2.3 | 160 | 78 | 550 | 0.5 |
| 11 | MMA-St 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 2.3 | 157 | 72 | 530 | 0.2 |
| 12 | MMA-BZMA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 1.6 | 177 | 98 | 700 | 0.3 |
| 13 | MMA-CHMA 共重合体 | ・ | 30 | ・ | ・ | ・ | 1.9 | 174 | 97 | 620 | 0.2 |
| 14 | MMA 重合体 | ・ | 50 | ・ | ・ | 1.5 | 7.0 | 119 | 13 | 450 | 0.7 |
| 15 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 5.0 | 3.5 | 138 | 47 | 460 | 0.5 |
| 16 | ・ | ・ | 50 | 2.0 | ・ | 8.0 | 2.9 | 157 | 70 | 450 | 0.3 |
| 17 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 10.0 | 2.4 | 167 | 76 | 530 | 0.2 |

第 1 表 (つづき)

| 実施例 | メタクリル樹脂 | 溶媒 | 樹脂溶液 | | イミド化合物 | | メルトイン デックス (g/10分) | 熱変形 温度 (℃) | イミド 化率 (%) | 透光性能 (dB/km) | 揮発分量 (%) |
|-----|-----------|-------|-----------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | | 濃度 (%) | 供給速度 (kg/Hr) | 種類 | 供給速度 (モル/Hr) | | | | | |
| 18 | MMA 重合体 | メタノール | 50 | 2.0 | メチル アミン | 25 | 1.4 | 180 | 99 | 550 | 0.2 |
| 19 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 30 | 0.4 | 187 | 100 | 570 | 0.2 |
| 20 | ・ | ・ | 50 | ・ | ブチル アミン | 20 | 4.3 | 138 | 100 | 430 | 0.1 |
| 21 | ・ | ・ | 50 | ・ | シクロヘキシル アミン | ・ | 4.2 | 138 | 100 | 430 | 0.1 |
| 22 | ・ | ・ | 50 | ・ | N-ブチル アミン | ・ | 2.5 | 145 | 100 | 470 | 0.1 |
| 23 | ・ | ・ | 50 | ・ | N-プロピル アミン | ・ | 1.7 | 165 | 100 | 450 | 0.1 |
| 24 | ・ | ・ | 50 | ・ | ジエタニル アミン | 1.5 | 7.0 | 125 | 12 | 1320 | 0.7 |
| 25 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 5.0 | 4.0 | 137 | 26 | 1450 | 0.5 |
| 26 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 8.0 | 0.3 | 199 | 76 | 1500 | 0.3 |
| 27 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 10 | 0.08 | 225 | 89 | 2475 | 0.2 |
| 28 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 25 | 0.08 | 225 | 91 | 2325 | 0.2 |
| 29 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 30 | 0.01 | 228 | 93 | 2000 | 0.1 |
| 30 | ・ | ・ | 50 | ・ | ・ | 20 | 0.08 | 218 | 91 | 2220 | 0.2 |
| 31 | t.BMA 重合体 | ・ | 50 | ・ | アニリン | 20 | 1.3 | 156 | 100 | 470 | 0.1 |
| 32 | ・ | ・ | 50 | ・ | トリメチル アミン | 20 | 1.4 | 167 | 100 | 700 | 0.1 |
| 33 | MMA 重合体 | エタノール | 50 | ・ | メチル アミン | 25 | 1.6 | 178 | 98 | 540 | 0.1 |
| 34 | ・ | エタノール | 50 | ・ | ・ | ・ | 1.8 | 179 | 97 | 550 | 0.1 |
| 35 | ・ | エタノール | 50 | ・ | ・ | ・ | 1.8 | 179 | 98 | 550 | 0.1 |

- ※ 1 ポリメタクリル酸メチル
(固有粘度=0.51)
- ※ 2 ポリメタクリル酸 tert.-ブチル
(固有粘度=0.67)
- ※ 3 メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体
重量比=95/5、固有粘度=0.55)
- ※ 4 メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル共
重合体(重量比=95/5、固有粘度=
0.35)
- ※ 5 メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体
(重量比=95/5、固有粘度=0.55)
- ※ 6 メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共
重合体(重量比=90/10、固有粘度=
0.60)
- ※ 7 メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル
-メタクリル酸共重合体(重量比=90/
5/5、固有粘度=0.55)
- ※ 8 メタクリル酸メチル-アクリル酸 tert.-
ブチル-メタクリル酸 tert.-ブチル共重
合体(重量比=90/5/5、固有粘度=
- 0.56)
- ※ 9 メタクリル酸メチル-アクリル酸 tert.-
ブチル共重合体(重量比=95/5、
固有粘度=0.57)
- ※ 10 メタクリル酸メチル-スチレン共重合体
(重量比=80/20、固有粘度=0.65)
- ※ 11 メタクリル酸メチル-メタクリル酸ベンジ
ル共重合体(重量比=90/10、
固有粘度=0.50)
- ※ 12 メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロ
ヘキシル共重合体(重量比=90/10、
固有粘度=0.55)
- ※ 13 実施例1と同一重合体使用

以下余白

比較例1～5

第2表に示す条件で、実施例1の方法をくり返して種々の重合体を製造し、それを評価した。得られた結果を第2表に示す。

比較例1では溶剤としてピフェニルを使用したが残存揮発分量が多いこと、均一イミド化反応が進行せずにメタクリルイミド含有重合体の分子量が低かった。透光性能は極めて悪かった。

比較例2および3では溶剤としてそれぞれジエチレングリコールおよびエチレングリコールを使用したがいずれも揮発分量が多く、透光性能に劣っていた。

比較例4では溶剤としてキシレンを使用したがいずれも揮発分量が多く、透光性能は良好といえなかった。

比較例5では溶剤としてトルエンを使用したがいずれも揮発分量が多く、透光性能は低かった。

第 2 表

| 比較例 | メタクリル樹脂 | 溶 媒 ^{・7} | イミド化物質 | | メルトイン デックス (g/10分) | 熱変形 温度 (℃) | イミド 化率 (%) | 透光性能 (dB/cm) | 揮発分量 (%) |
|-----|----------------------------|--------------------------|--------|--------------|--------------------------|------------------|------------------|----------------------|-------------|
| | | | 種 類 | 添加量 (モル比) | | | | | |
| 1 | メタクリル酸メチル重合体 ^{・1} | ビフェニル ^{・2} | メチルアミン | 0.4 | 8.0 | 153 | 67 | 1×10 ⁵ 以上 | 7.5 |
| 2 | ・ | ジエチレングリコール ^{・3} | ・ | 0.4 | 3.0 | 155 | 69 | 1×10 ⁵ 以上 | 8.0 |
| 3 | ・ | エチレングリコール ^{・4} | ・ | 0.4 | 2.9 | 157 | 70 | 1×10 ⁵ 以上 | 5.7 |
| 4 | ・ | キシレン ^{・5} | ・ | 0.4 | 8.5 | 154 | 68 | 1×10 ⁵ 以上 | 4.5 |
| 5 | ・ | トルエン ^{・6} | ・ | 0.4 | 7.5 | 154 | 68 | 17850 | 0.2 |

・1 メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル共重合体(重量比=99/1、固有粘度 0.51)

・2 ビフェニル b.p. = 255.2℃

・3 ジエチレングリコール δ=12.1, b.p. = 244.8℃

・4 エチレングリコール δ=14.6, b.p. = 197.85℃

・5 キシレン δ=8.8, b.p. = 138.4~144.4℃

・6 トルエン δ=8.9, b.p. = 110.6℃

・7 樹脂溶液の濃度は50重量%とし、供給速度8モル/Hrとした。

比較例 6

実施例1で用いたものと同一のメタクリル酸メチル共重合体を十分乾燥後、50mmφのスクリーン径をもつ二軸押出機(L/D=33)に12kg/Hrの割合で供給した。この二軸押出機はペレットの可塑化ゾーン、イミド化剤供給ゾーン、イミド化反応ゾーン、メントゾーン、メタリング押出ゾーンおよびダイス部から構成され、それぞれの温度を245℃、255℃、275℃、270℃、275℃および255℃に設定した。メントゾーンは真空度を5mmHg absに維持した。二軸押出機のイミド化剤供給ゾーンには逆止弁を通して279kg/時間でメチルアミンを供給した。ダイス部より得られるストランドを水冷後ペレット状にして試料とした。この試料を乾燥後、押出成形装置によりストランド状にして実施例1と同様に透光性能を評価した。

得られた重合体の赤外吸収スペクトルを測定したところ波数1720cm⁻¹、1663cm⁻¹ および750cm⁻¹にN-メチルメタクリルイミド重合体

特有の吸収がみられ、メタクリルイミド重合体であることが確認された。

得られた重合体の物性を評価した。結果を以下に示す。

メルトインデックス 8.5 gr/10分

熱変形温度 153℃

透光性能 35000dB/km (646nm)

以下の結果から溶媒の存在しない系で、イミド化反応を行なっても透光性能に優れたイミド含有重合体は得られないことが判明した。この理由は、二軸押出機内で溶媒が存在しない場合、高い粘度の溶融メタクリル重合体とメチルアミンの混合が十分に行なわれなためイミド化反応が均一に進行しないためと考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に使用される装置の具体例を線図的に示すものである。

第2図は重合体の透光性能を測定するための試料を作成する装置の概略図である。

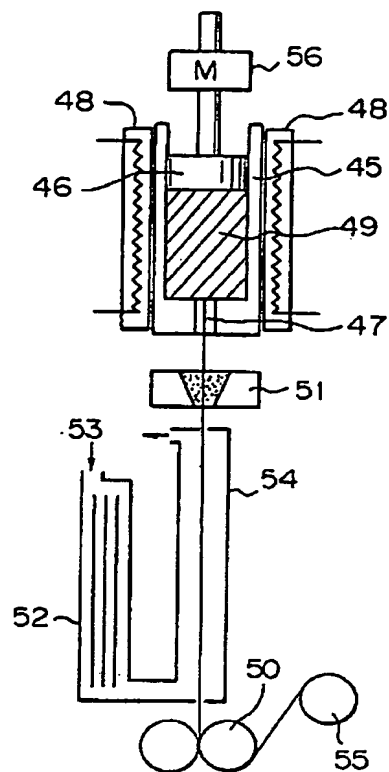
第3図は重合体試料の透光性能を測定する装置

の概略図である。

第4図は重合体試料の開口数を測定する装置の概略図である。

第5図は第4図の装置で測定された結果の一例を示す図である。

第2図



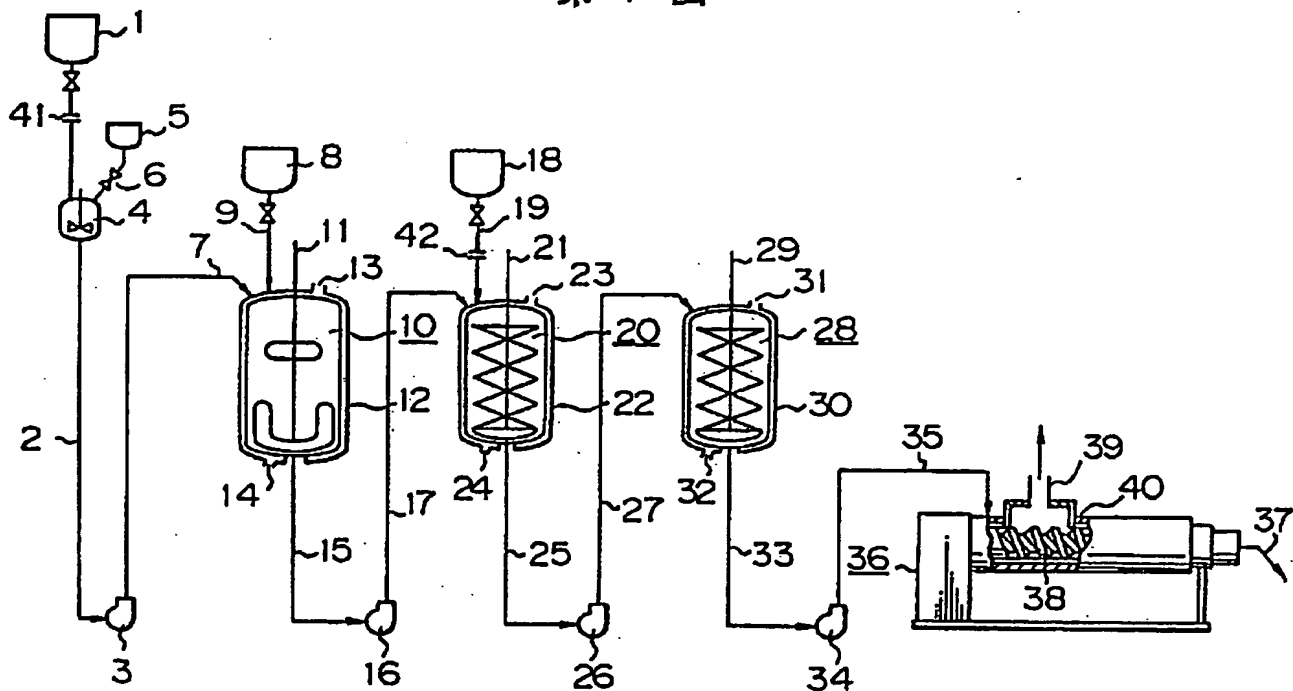
特許出願人

三菱レイヨン株式会社

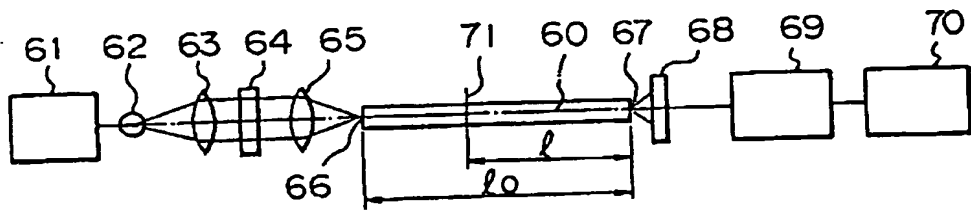
特許出願代理人

| | | | |
|-----|---|---|----|
| 弁理士 | 青 | 木 | 朋 |
| 弁理士 | 西 | 館 | 和之 |
| 弁理士 | 内 | 田 | 幸男 |
| 弁理士 | 山 | 口 | 昭之 |
| 弁理士 | 西 | 山 | 雅也 |

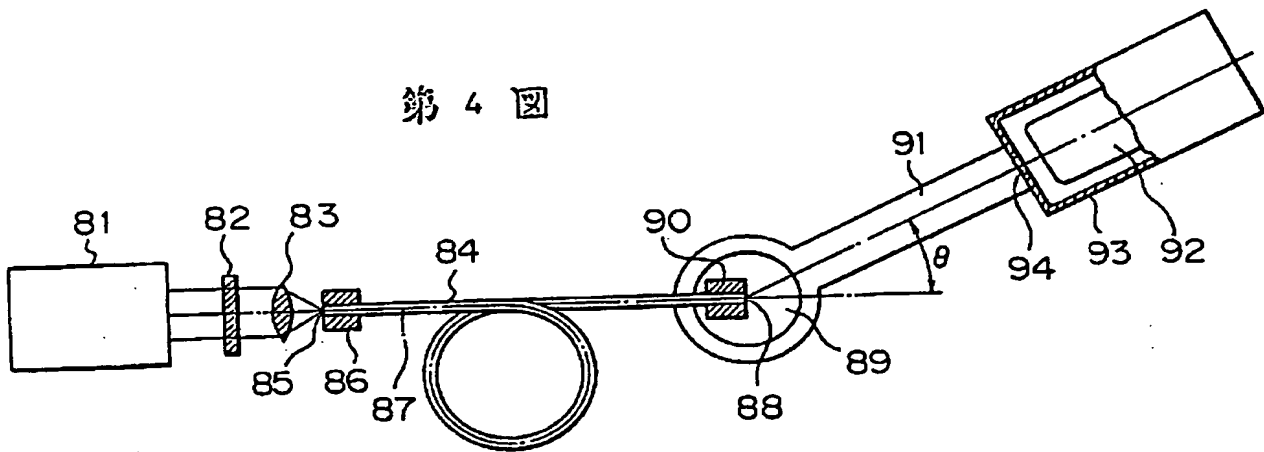
第1図



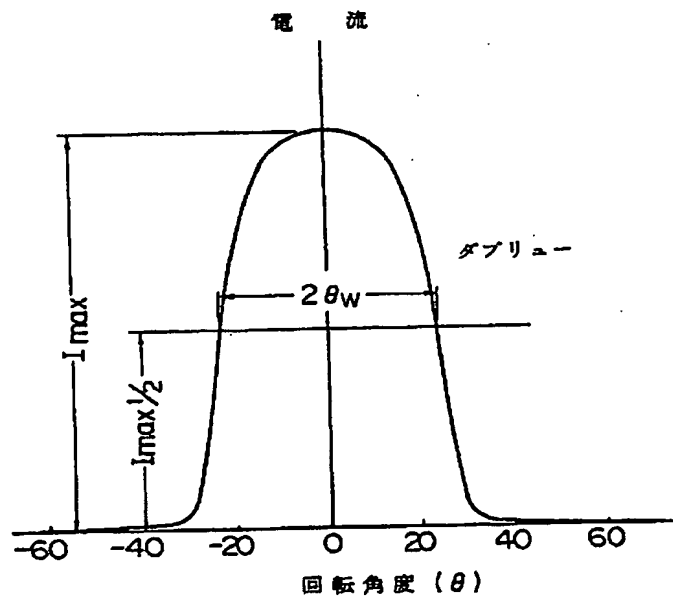
第 3 図



第 4 図



第 5 図



昭 63. 7. 16 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 審

昭和 60 年特許願第 180417 号(特開 昭
62- 41205 号, 昭和 62 年 2 月 23 日
発行 公開特許公報 62- 413 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 (3)

昭和 63 年 4 月 12 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

| Int. Cl. ' 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|--------------|------|---------|
| C08F 8/48 | | 7167-4J |

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 180417 号

2. 発明の名称

透明性及び耐熱性に優れたメタクリルイミド含
有重合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (603)三菱レイヨン株式会社

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 明 (外 4 名) 印 士

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書 37 頁 8 行に「以下」とあるを「以
上」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.